

十一、圖式：

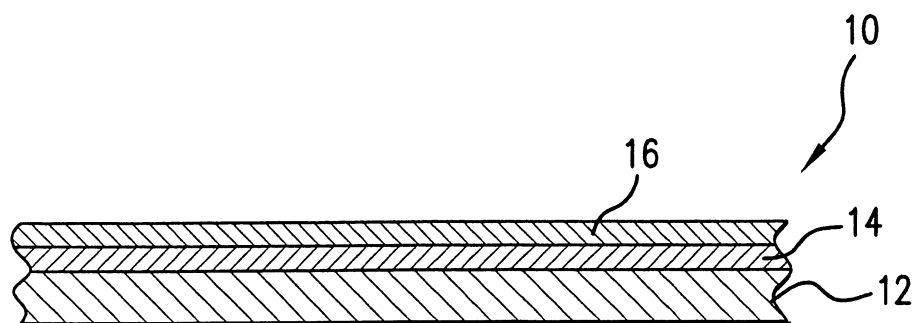


圖 1

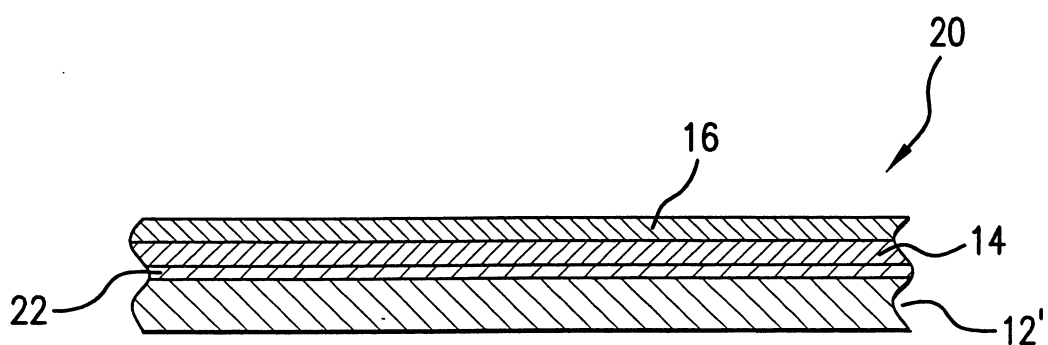


圖 2

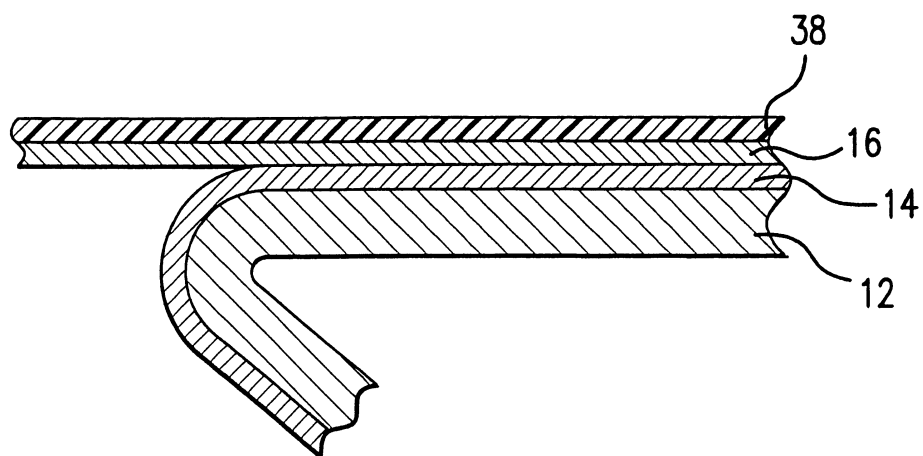


圖 4

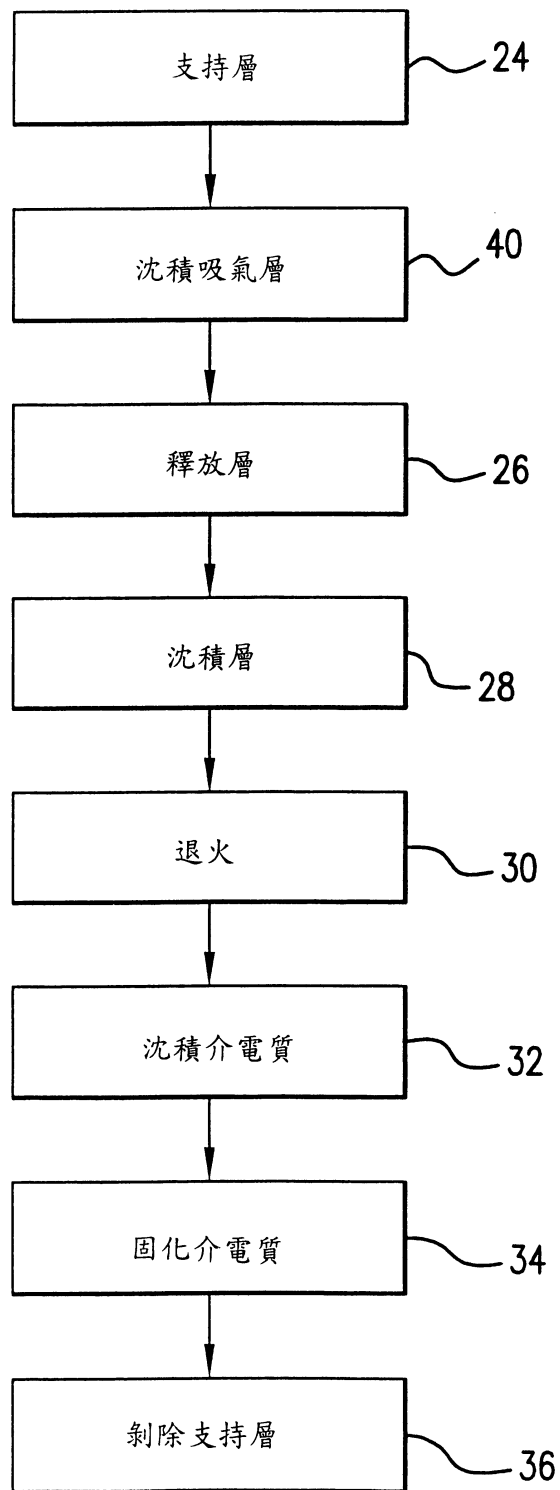


圖 3



I263464

發明專利說明書

中文說明書替換頁(94年3月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：093132018

※ 申請日期：93.10.21

※IPC 分類：

H05K3/62
B32B 5/26

一、發明名稱：(中文/英文)

薄銅箔之支持層

SUPPORT LAYER FOR THIN COPPER FOIL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商安林公司

OLIN CORPORATION

代表人：(中文/英文)

賽多爾 A 茲麥曼

ZIMMERMANN, THEODORE A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密蘇里州克來頓市卡隆德烈廣場190號1530室

190 CARONDELET PLAZA, SUITE 1530, CLAYTON, MISSOURI

63105-3443, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 威廉 L 布倫納曼

BRENNEMANN, WILLIAM L.

2. 蘇烱 F 陳

CHEN, SZUCHAIN F.

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年10月22日；60/513,367

2. 美國；2004年10月14日；10/965,347

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於製造印刷電路板及撓性電路之銅箔。明確而言，複合材料包括銅箔層及具有配置在銅箔與支持層間之釋放層之支持層。在高溫下將釋放層與反應性元素接觸可減少在後續裝配步驟期間水泡之形成。

【先前技術】

用於製造印刷電路及撓性電路之複合材料敘述於美國專利 6,346,335 號及 6,569,543 號。通常由銅形成之支持層塗有釋放層。銅箔層通常由電解沉積法形成在釋放層上。在釋放層與銅箔層間之黏著力係足夠高，使銅箔層不會過早自支持層分離，但充分低，使得支持層之分離，接著層壓不會撕裂或損害銅箔層。通常釋放層包括選自鉻、鎳、鈦、銅、錳、鐵、鈷、鎢、鉬、鉭及其混合物所組成之群之金屬與選自氧化物、此等金屬之磷酸鹽及鉻酸鹽所組成之群之非金屬之摻合物。一較佳釋放層為鉻與氧化鉻之摻合物。

關於印刷電路板之製造，組合材料係層壓至具有接觸環氧樹脂板之銅箔層之玻璃填充環氧樹脂型板。一種熱(通常在 180°C 與 250°C 之間)與壓力(通常在 1.38 Mpa 與 2.07 Mpa(200 psi 與 300 psi)之間)之組合將銅箔層結合至環氧樹脂板。然後，自環氧樹脂板/銅箔層組合體剝除釋放層。

關於撓性電路或高溫施用裝置，銅箔層有時在缺乏壓力下層壓。銅箔層係用聚合物介電質如聚亞胺塗佈。然後，

經塗佈複合材料係在溫度為180℃與400℃之間，例如，360℃下，於0.1 Mpa(1氣壓)之氮氛圍內乾燥並固化30分鐘。在固化後，支持層及釋放層自聚合物介電質銅箔組合體剝除。

當支持層自銅箔層剝除時，銅箔層無缺陷很重要。經報導之該缺陷之一為先前接觸支持層之銅箔層表面上之水泡。據信此等水泡在氣體在支持層/銅箔界面放出時發生，然後在介電質固化過程期間隨著增加的溫度膨脹。水泡通常約為每毫米直徑數百個(每吋數千個)，通常範圍為每10平方分米若干至數千個(每平方呎數千個)。當自支持層分離時，水泡離開層壓銅箔表面之凹口。此等小凹口造成該等層壓體之區無法符合細線電路之加工。

仍需要一種製造可降低或消除該水泡形成之撓性電路之方法。

【發明內容】

圖1例示根據本發明第一具體例之複合材料10之截面圖。複合材料包括支持層12，其可為任何導電材料，如銅、銅合金、鋁、鋁合金及不鏽鋼。通常，支持層具有厚度為17微米至70微米。支持層12之較佳材料為含有至少一種反應性元素之鍛造銅合金。具有此等供支持層12之條件的商用銅合金之例包括銅合金C199(標稱組合物為2.9-3.4重量%鈦，其餘為銅)、銅合金C7025(標稱組合物為2.2-4.2重量%鎳、0.25-1.2重量%矽、0.05-0.30重量%鎂及其餘為銅)及銅合金C654(標稱組合物為1.2-1.9重量%錫、2.7-3.4

重量%矽、0.01-0.12重量%鉻及其餘為銅)。

典型其他以銅為主之合金及其標稱組合物包括 C15100-0.05-0.15 重量%鋇及其餘部分(最少 99.85%)為銅；C18100-0.40-1.2 重量%鉻、0.03-0.06 重量%鎂、0.08-0.20 重量%鋇及其餘部分(最少 98.7%)為銅；C728-9.5-10.5 重量%鎳、7.5-8.5 重量%錫、0.10-0.30 重量%鈮、0.05-0.30 重量%錳、0.005-0.15 重量%鎂及其餘部分為銅；C7026-1.0-3.0 重量%鎳、0.2-0.7 重量%矽及其餘部分為銅；及 NK120-0.01-0.4 重量%鉻、0.01-0.25 重量%鋇、0.02-2.0 重量%鋅及其餘部分為銅。

根據本發明可用之非銅為主之基材及其標稱組合物包括鋁合金 2219-5.8-6.8 重量%銅、0.2-0.4 重量%錳、0.05-0.15 重量%鈮、0.02-0.10 重量%鈦、0.1-0.25 重量%鋇及其餘部分為鋁而不鏽鋼 32100-17.0-19.0 重量%鉻、9.0-12.0 重量%鎳、最多 0.08 重量%碳、5x(最少百分比 C)鈦及其餘部分為鐵。

使用此等合金可有效地減少形成之水泡，特別是在該等傾向形成水泡之應用中，例如，在壓力不存在下之層壓。造成水泡減少之機構未知。據信以下一項或多項造成水泡之減少：當與支持層材料摻雜時，反應性元素增加支持層之抗拉強度，使得在加工期間撓性降低；當與支持層材料摻雜時，反應性元素改變支持層之熱膨脹之係數；及當與支持層材料摻雜或塗佈在支持層表面上時，基材合金或其組成相與氣態元素或化合物如水分反應，其會形成在釋放

層介面以抑制水泡形成。例如，若氫放出時，會溶解於基材內或反應以藉由反應性元素之組合形成氫化物。提供此等有利效果之摻雜元素較佳選自鈦、鋯、鉬、鎂、矽、鈮、鈣及其混合物所組成之群。

反應性摻雜元素之存量為0.001至50重量%，較佳為0.1至5重量%。希望有充分量以在暴露至層壓溫度超過180℃後，提供銅合金抗拉強度超過207 MPa(30 ksi)。此有利於複合材料之處理、保護薄銅箔層不會起皺與機械損害並可用作電路板製程中之保護性片材，例如供穿孔。

釋放層14配置在支持層12與銅箔層16之間。選擇釋放層14，使釋放層14與銅箔層16間之黏著力足夠高，以使箔層不會過早自支持層12分離，但足夠低，使支持層之分離，接著層壓不會撕裂或損害銅箔層。典型釋放層包括選自鉻、鎳、鈦、銅、錳、鐵、鈷、鎢、鉬、鉭及其混合物所組成之群之金屬與選自氧化物、此等金屬之磷酸鹽及鉻酸鹽所組成之群之非金屬之摻合物。一較佳釋放層為鉻與氧化鉻之摻合物。

銅箔層16以電解方式沉積在釋放層上，釋放層來自任何適當電解質，例如，以例如硫酸銅及/或焦磷酸銅形式含有銅離子之鹼性或酸性水溶液，如揭示於公告的美國專利申請案US2002/0192486號，"具有低輪廓鍵強化之銅箔"。銅箔層很薄，大約為15微米厚或以下，較佳厚度為0.2微米至8.0微米。

圖2例示根據本發明第二具體例之複合材料20之截面

圖。複合材料20如先前具體例之銅箔層16及釋放層14。支持層12'不需要包括反應性元素，但在暴露至層壓溫度後超過207 MPa(30 ksi)之高抗拉強度仍有利。配置在支持層12'與釋放層14之間為含反應性元素層22。反應性元素選自上述者而此層可藉任何適當方法如化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、電鍍法、噴濺法及電漿噴射法沉積。含反應性元素層22之厚度為0.001微米(10埃)至2微米。

圖3例示製造本發明複合材料之方法之流程圖。根據圖1所示之具體例，含有至少一個反應性元素之支持層如以銅為主合金(為主意指合金含有至少50重量%引述元素銅)塗佈有釋放層26。銅箔層28沉積在釋放層上。

複合材料較佳實施熱處理30，其係在低於層壓溫度之溫度如約100°C至約350°C下於氮氣或形成氣體(96體積% N_2 -4% H_2)氛圍內實施最多約48小時。"約"意指精密度並不重要而值為 $\pm 20\%$ 。熱處理可在一個或若干個階段完成。典型一階段熱處理30為在溫度為約100°C至約240°C下進行約8小時至約24小時。典型二階段熱處理為第一階段為約150°C至約200°C下進行約15小時至約25小時，接著約200°C至約250°C下進行約1/2小時至約5小時。

在熱處理30後，聚合物介電質32沉積在銅箔層之表面上。典型聚合物介電質包括環氧樹脂、聚亞胺、聚四氟乙烯(Teflon)及其混合物。沉積法為任何適當方法如凹版輥塗佈法、夾輥層壓法、刮刀法、噴射法或浸泡法。然後，聚合物介電質34係由加熱至有效溫度供固化如180°C至380°C

下乾燥並固化0.1小時至6小時。通常，當層壓使用加熱而非壓力時，起泡更顯著而更需要本發明之優點。

經固化聚合物介電質38/銅箔組合體16係自釋放層14/支持層12剝除，如圖4之截面圖所示。再參照圖3，剝除步驟36可在銅箔層藉由例如光刻法印入所欲電路圖前後發生。

除了沉積含反應性元素層40在支持層表面上之步驟以外，一種類似流程可有效製造圖2所示之複合材料。

雖然起泡作用會由含反應性元素層與釋放層之接觸減少或消除，但起泡量之減少係由低溫退火獲得，即使不包括含反應性元素組份亦然。

上述具體例之優點由以下實例當可更加了解。

【實施方式】

實例

具有表1所示之組合物及厚度之支持層係用具有厚度為約0.0012微米(12埃)及約0.02微米(200埃)間之釋放層及標稱組合物(其為氧化鉻、鉻及氫氧化鉻之混合物)塗佈。釋放層係由電沉積法沉積。具有標稱厚度為5微米之銅箔層係由電沉積法沉積。如此形成之複合物於空氣、氮氣或形成氣體氛圍內加熱至170°C歷表1所示之一段時間。

然後，經退火樣品於氮氣氛圍中加熱至360°C歷30分鐘以刺激介電質之固化周期。水泡之發生與密度在品質上評等級以預期經印入銅箔電流痕跡在電路板上之品質，其中：00=優異；0=良好；=尚可；X=不良；及N.R.=未評等級。其結果顯示於表1。

表 1

支持層	支持層 厚度	熱處理一段特定時間後，在 170°C，接著 360°C 下 30 分鐘烘焙試驗之評級				
		0 小時	2 小時	5 小時	8 小時	24 小時
C110	36 微米	X		X	N.R.	0
C194	36 微米	X	0	N.R.	N.R.	0
C199	198 微米	X	N.R.	0	00	00
C7025	36 微米	X	N.R.	N.R.	N.R.	00
C7025	18 微米		N.R.	N.R.	N.R.	00
C654	381 微米	X	0	N.R.	N.R.	0

表 1 例示當基材含有反應性元素，如鈦、矽或鎂及複合材料被熱處理時，實質上可消除水泡。雖然低溫退火可減少含非反應性元素合金(即，C110)內之水泡，但改良並不顯著。

顯然，根據本發明提供一種複合材料及製造該複合材料之方法，使得在電路板加工期間可減少水泡缺陷形成，並可完全符合上述對象、手段及優點。雖然本發明結合其具體例說明，但可證實熟悉此技藝者根據前述說明可對其作各種替代、改變及改良。因此，希望所有該等替代、改變及改良在所附請求項之精神及範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 例示根據本發明第一具體例之複合材料之截面圖。

圖 2 例示根據本發明第二具體例之複合材料之截面圖。

圖3例示使用本發明複合材料之撓性箔之製造方法之流程圖。

圖4例示自本發明複合材料製造之撓性箔之截面圖。

【主要元件符號說明】

10	複合材料
12	支持層
14	釋放層
16	金屬箔層
12'	支持層
20	複合材料
22	含反應性元素層
24	支持層
26	釋放層
28	銅箔層
30	熱處理
32	聚合物介電質
34	聚合物介電質
36	剝除步驟
38	經固化聚合物介電質
40	含反應性元素層

五、中文發明摘要：

一種用於製造電路之複合材料(20)具有支持層(12')、具有反向第一與第二側及15微米或以下之厚度的金屬箔(16)層及可有效便利自支持層(12')分離金屬箔層(16)之釋放層(14)，釋放層(14)配置並接觸在支持層(12')與金屬箔層(16)之間。含有反射性元素之層(22)，其可為支持層(12')，可有效與氣體元素或化合物反應以形成熱安定性化合物，接觸釋放層(14)。複合材料(20)較佳實施低溫加熱處理。低溫加熱處理與含有反射性元素層(22)之組合導致缺陷減少，包括在後續加工期間銅箔(16)之水泡。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種複合材料(10,20)，包含：
 支持層(12')；
 具有反向第一與第二側及15微米或以下之厚度的金屬箔(16)層；
 可有效便利自該支持層(12)分離該金屬箔層(16)之釋放層(14)，該釋放層(14)配置並接觸在該支持層(12)與該金屬箔層(16)之間；及
 接觸該釋放層(14)之含有反射性元素層(22)。
2. 如請求項1之複合材料(10, 20)，其中該反射性元素係選自鈦、鋯、鋇、鎂、矽、鈮、鈣及其混合物所組成之群。
3. 如請求項2之複合材料(10)，其中該反射性元素係與該支持層(12)摻雜。
4. 如請求項3之複合材料(10)，其具有0.001至50重量%該反應性元素。
5. 如請求項4之複合材料(10)，其中該支持層(12)為鍛造的以銅為主的材料。
6. 如請求項5之複合材料(10)，其具有0.1至5重量%該反應性元素。
7. 如請求項2之複合材料(20)，其中該反應性元素沉積在該支持層(12)表面上並接觸該釋放層(14)。
8. 如請求項7之複合材料，其中該反射性元素具有厚度為0.001微米(10埃)至2微米。

9. 如請求項4或請求項8中任一項之複合材料，其具有屈服強度超過207 MPa(30 ksi)以及熱暴露為100-350°C下最多48小時。

10. 一種製造複合材料之方法，包括步驟為：

提供支持層(24)，包含選自鈦、鋁、鋇、鎂、矽、鋯、鈣及其混合物所組成之群之反射性元素；

沉積釋放層(26)在該支持層上；

以電解方式沉積銅箔層(28)在該釋放層上，藉此該銅箔層之第一側接觸該釋放層；及

在溫度為約100°C至約350°C下將該複合材料(30)加熱約1小時至約48小時。

11. 如請求項10之方法，其中該加熱步驟(30)為在溫度為約100°C至約240°C下實施約8小時至約24小時之單一階段。

12. 如請求項10之方法，其中該加熱步驟(30)為二階段，第一階段為在溫度為約150°C至約200°C下進行約15小時至約25小時，接著第二階段在溫度為約200°C至約250°C下進行約1/2小時至約5小時。

13. 如請求項11或12中任一項之方法，包括下列額外步驟：

用聚合介電質塗佈該銅箔層(32)之反向第二側；及

在高於該加熱步驟(30)之溫度之固化溫度下固化該聚合介電質(34)。

14. 如請求項13之方法，其中該固化溫度為約180°C至約380°C。

15. 如請求項14之方法，其中固化該聚合介電質(34)之該步

驟在缺乏層壓壓力下發生。

16. 一種製造複合材料之方法，包括步驟為：

提供支持層(24)；

沉積選自鈦、鋯、鋇、鎂、矽、鋯、鈣及其混合物所組成之群之含反射性元素層(40)在該支持層之表面上；

沉積釋放層(26)在該支持層之該經塗佈表面上；

以電解方式沉積銅箔層(28)在該釋放層上，藉此該銅箔層之第一側接觸該釋放層；及

在溫度為約100°C至約350°C下將該複合材料(30)加熱最多48小時。

17. 如請求項16之方法，其中該加熱步驟(30)為在溫度為約100°C至約240°C下實施約8小時至約24小時之單一階段。

18. 如請求項16之方法，其中該加熱步驟(30)為二階段，第一階段為在溫度為約150°C至約200°C下進行約15小時至約25小時，接著第二階段在溫度為約200°C至約250°C下進行約1/2小時至約5小時。

19. 如請求項17或18中任一項之方法，包括下列額外步驟：

用聚合介電質塗佈該銅箔層(32)之反向第二側；及

在高於該加熱步驟(30)之溫度之固化溫度下固化該聚合介電質(34)。

20. 如請求項19之方法，其中該固化溫度為約180°C至約380°C。

21. 如請求項20之方法，其中固化該聚合介電質(34)之該步驟在缺乏層壓壓力下發生。

22. 如請求項20之方法，其中該反應性元素(40)係由選自化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、電鍍法、噴濺法及電漿噴射法所組成之群之方法沉積。
23. 一種製造複合材料之方法，包括步驟為：
- 提供支持層(24)；
 - 沉積釋放層(26)在該支持層上；
 - 以電解方式沉積銅箔層(28)在該釋放層上，藉此該銅箔層之第一側接觸該釋放層；及
 - 在溫度為約100°C至約350°C下將該複合材料(30)加熱最多48小時。
24. 如請求項23之方法，其中該加熱步驟(30)為在溫度為約150°C至約240°C下實施約8小時至約24小時。
25. 如請求項23之方法，其中該加熱步驟(30)為二階段，第一階段為在溫度為約150°C至約200°C下進行約15小時至約25小時，接著第二階段在溫度為約200°C至約250°C下進行約1/2小時至約5小時。
26. 如請求項24或25中任一項之方法，包括下列額外步驟：
- 用聚合介電質塗佈該銅箔層(32)之反向第二側；及
 - 在高於該加熱步驟(30)之溫度之固化溫度下固化該聚合介電質(34)。
27. 如請求項26之方法，其中該固化溫度為約180°C至約380°C。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

12'	支持層
14	釋放層
16	金屬箔層
20	複合材料
22	含反應性元素層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)